UEBER

METHYL-p-XYLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ROBERT WOLLNER

AUS MOSKAU.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0148

UEBER

METHYL-p-XYLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ROBERT WOLLNER

AUS MOSKAU.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Adolf Claus

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die zahlreichen Untersuchungen über Ketone, die uns über die chemische Natur dieser ebenso wichtigen, wie interessanten Körperklasse Aufschluss gegeben haben, erstrecken sich, was die gemischten Ketone betrifft, fast nur auf solche, bei denen die Ketonbindung nicht direct am aromatischen Kern stattfindet, sondern durch eine fette Seitenkette vermittelt wird.

Von den Ketonen dagegen, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$ zukommt, ist nur das Acetophenon genau untersucht, vom Methyltolylketon ist nur die Darstellung und der Siedepunkt bekannt.

Dass gerade die Homologen des Acetophenons sich so lange einer Untersuchung entzogen haben, liegt vielleicht daran, dass die üblichen, für derartige Ketone anwendbaren Darstellungsmethoden — so namentlich die gewöhnlichste: durch Destillation der Kalksalze der entsprechenden Säuren — mit viel Schwierigkeiten und Kosten verknüpft sein würden.

Erst durch die Friedel-Crafts'sche Synthese complicirter zusammengesetzter Körper aus ihren einfachen Bestandtheilen vermittelst der Chloraluminiumreaction sind wir in den Stand gesetzt, derartige Schwierigkeiten zu überwinden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus habe ich das Methyl-p-Xylylketon zum Gegenstand meiner Untersuchung gemacht, und hauptsächlich das Verhalten desselben gegen Oxydationsmittel studirt.

Zur Darstellung des Ketons wurde reines p-Xylol vom Siedepunkt 137° C., das erst in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht worden war, angewendet. Die Verwendung von rohem Xylol vom Siedepunkt 137—140° C. hat sich nicht als practisch erwiesen, da die Trennung der Isomeren durch fractionirte Destillation wegen der geringen Siedepunktsdifferenz nicht gelingen wollte. Isomere hatte ich nicht zu befürchten bei Anwendung von reinem p-Xylol, da es, bei der symmetrischen Stellung der Methylgruppen, gleichgiltig ist, welches Wasserstoffatom durch den Acetylrest vertreten wird.

Es scheint jedoch nach den im hiesigen Laboratorium mit dem Toluol und dem Ortho- und Meta-Xylol ausgeführten Versuchen, dass bei den Keton-

darstellungen mittelst Chloraluminium sich fast ausschliesslich nur eine Verbindung bildet, auch wenn für den Antritt der Ketonbindung in dem conjugirten Kohlenwasserstoff verschiedene Stellungen möglich sind.

Welche Stellung der Acetylrest zu den vorhandenen Methylgruppen in den Ketonen einnimmt, lässt sich mit Sicherheit vorher nicht sagen, doch hat es fast den Anschein, als ob durch die neu eintretende Atomgruppe mit Vorliebe dasjenige Wasserstoffatom vertreten wird, welches zu einer der vorhandenen Methylgruppen in ortho- oder para-Stellung steht.

Danach wäre ein Methylxylylketon, das die Methyl- und Acetylgruppen symmetrisch im Molekül vertheilt hat, durch die Friedel-Crafts'sche Reaction nicht darzustellen: eine Schlussfolgerung, welche die bisherigen Erfahrungen durch das Experiment bestätigt haben.

Darstellung des Methyl-p-Xylylketons.

Während sich die rein aromatischen Ketone bei Anwendung der Chloraluminiumreaction glatt ohne störende Nebenreactionen bilden, zeigt das Methyl-p-Xylylketon eine grosse Tendenz, sich bei Anwesenheit von Chloraluminium zu verharzen. Ich erhielt daher, bevor ich die richtigen Versuchsbedingungen gefunden hatte, fast ausschliesslich schwarzbraune verharzte Produkte, die über 300° C. destilliren.

Erst nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir gelungen, eine Methode zu finden, die eine einigermassen gute Ausbeute liefert.

1. Versuch: 100 gr. Xylol wurden mit 79 gr. Acetylchlorid gemischt und diesem Gemenge allmählich in kleinen Mengen 100 gr. Aluminiumchlorid hinzugefügt. Es trat eine heftige Salzsäure-Entwicklung ein, die Masse färbte sich dunkel, und es bildete sich ein dunkelbrauner fester Bodensatz, der

wahrscheinlich aus organischen Aluminiumverbindungen bestand. Nachdem die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde langsam unter Umschütteln Wasser hinzugefügt, um die Aluminiumverbindungen zu zersetzen. Das Reactionsprodukt, das ein gelblich grünes Oel darstellt, wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

2. Versuch: 100 gr. Aluminiumchlorid wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass die ganze Masse von Flüssigkeit bedeckt wurde und bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 gr. Paraxylol und 79 gr. Acetylchlorid, den molekularen Mengen entsprechend, in kleinen Portionen unter jeweiligem Umschütteln durch den Kühler hinzugefügt.

Die Reaction tritt sofort ein, was an der jedesmaligen heftigen Salzsäure-Entwicklung zu erkennen ist, die, nachdem die letzten Mengen eingetragen sind, noch ungeschwächt fortgeht. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist es nöthig, die Reaction, ohne dass sie beendigt ist, zu unterbrechen, widrigenfalls ein Theil des Ketons zu einer braunen schmierigen Masse verharzt.

Die Reactionsmasse wird nun in Wasser gegossen, und der dabei unlöslich bleibende Rückstand mehrmals mit Wasser und schwacher Sodalösung gewaschen, um die bei der Reaction gebildete

Essigsäure, die sehr fest dem Keton anhaftet und durch fractionirte Destillation nicht davon zu trennen ist, zu entfernen.

Das gewaschene Produkt, das aus Schwefelkohlenstoff, dem Methyl-p-Xylylketon und unzersetztem Xylol besteht, wird nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Es destillirt der Schwefelkohlenstoff, das Xylol und Spuren von Keton mit den Wasserdämpfen über, während der grösste Theil des Ketons auf dem Wasser schwimmend zurückbleibt.

Das rohe, so erhaltene Keton wird vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; oder aber in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung filtrirt und der nach Verdunstung des Aethers bleibende Rückstand fractionirt.

Die Reaction muss in kürzester Zeit zu Ende geführt sein und eine jede stärkere Erwärmung muss vermieden werden. Bei Anwendung obiger Mengen ist die Reaction nach ca. $1^1/_2$ Stunden zu unterbrechen, obwohl die Salzsäure-Entwicklung noch ziemlich lebhaft weitergeht: Denn lässt man das Keton mit dem zur Umsetzung nothwendigen Aluminiumchlorid nur einige Stunden in Berührung, so verharzt ein grosser Theil desselben zu einer schwarzbraunen asphaltähnlichen Masse, die über 360^0 C. destillirt und wahrscheinlich aus Condensationsprodukten des Ketons besteht.

Da man das Ende der Reaction aus den oben angeführten Gründen nicht abwarten kann, bleibt ein Theil des angewandten Xylols, etwa 20—25 %, unverändert und dem entsprechend ist auch die Ausbeute eine schlechte. Aus 100 gr. Xylol erhielt ich im besten Fall 60 gr. reines Methyl-p-Xylylketon. Das unzersetzte Xylol und der Schwefelkohlenstoff werden getrocknet, fractionirt und bei weiteren Darstellungen verwendet.

Durch wiederholte Fractionirung des zwischen 220—230° C. übergehenden Oels erhält man das reine

Methyl-p-Xylylketon

als eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem aromatischem Geruch, deren Siedepunkt bei 223—224° C. (uncorr.) liegt. Dasselbe erstarrt auch beim Abkühlen auf —14° C. nicht. Sein spezifisches Gewicht, bei 19° C. im Pyknometer bestimmt, ergab sich zu 0,9962; es ist so gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol: Ebenso wird es von concentrirter Schwefelsäure und Eisessig gelöst, und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser oder Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Mit Wasserdämpfen ist es je nach der Span-

nung derselben mehr oder weniger flüchtig: mit sauren schwefligsauren Alkalien liess sich eine krystallisirte Verbindung nicht herstellen.

Die von E. Fischer*) für Ketone angegebene allgemeine Reaction mit Phenylhydrazin habe ich auch beim Methyl-p-Xylylketon in Anwendung gebracht, in der Hoffnung ein krystallisirtes Derivat zu erhalten.

Das Keton wurde nach der von Reissenegger**) für das Acetophenon gegebenen Vorschrift mit einem kleinen Ueberschuss von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt: Schon in der Kälte und bei Anwendung von essigsaurer Lösung findet eine Reaction statt, doch entsteht ein gelbes Oel, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Eine zweite Probe wurde nach der von E. Fischer (l. c.) angegebenen Vorschrift folgendermassen behandelt:

1 Theil salzsaures Phenylhydrazin wird mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge krystallisirten essigsauren Natron in 8—10 Gewichtstheilen Wasser gelöst und mit der in Eisessig gelösten berechneten Menge Keton geschüttelt. Es schied sich, wie bei dem ersten Versuch, ein gelbes Oel ab, das nicht mehr den charakteristischen Keton-Geruch besass,

*) Berl. Ber. XVI., 661 u. 2241.
**) Berl. Ber. XVII., 573.

aber weder in der Kälte noch im Exsiccator über Schwefelsäure fest wurde.

Zum Beweise, dass mein Präparat ein einfaches Keton ist, führte ich eine Dampfdichte-Bestimmung nach der Victor Meyer'schen Methode aus, die zu folgenden Resultaten führte:

m die eingebrachte Substanz in gr. = 0,116 gr.
v das gemessene Luftvolumen in cc. = 19,5 cc.
t die Zimmertemperatur = 12^0 C.
H der Druck, unter welchem die gemessene Luft steht, in mm Quecksilber = 741 mm.

Wenn man die obigen Werthe in die folgende Formel:

$$d = \frac{m}{H} \cdot \frac{760}{0{,}001293} \cdot \frac{1 + 0{,}004 . t}{v}$$

einsetzt, so ergibt sich die Dampfdichte (auf Luft als Einheit bezogen) = 4,93, während die Formel des einfachen Moleküls:

$$C_8H_9 . CO . CH_3$$

eine Dampfdichte von 5,13 repräsentirt, die auf Wasserstoff berechnet zu einer Molekulargrösse = 148 führt; gefunden 142,6.

Die mit dem Keton ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,1848 gr. Keton gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,5463 gr. CO_2, entsprechend 0,1489 gr. C. oder 80,67 % C.

0,1392 gr. H_2O, entsprechend 0,01546 gr. H. oder 8,35 % H.

Berechnet:	Gefunden:
8,1 % H	8,35 % H
81,08 % C	80,67 % C.

Oxydationsversuche.

Aus den Erfahrungen, die man bei der Oxydation von fetten Ketonen gesammelt hat, glaubte man früher das allgemeine Gesetz ableiten zu dürfen, dass in der fetten Reihe die Spaltung der Ketone durch die Oxydation immer so einträfe, dass das Carbonyl mit dem **weniger complicirten** Atomcomplex zusammen bliebe, während das kohlenstoffreichere Radikal **für sich** der Oxydation unterliege. Nach den neuesten Forschungen jedoch, die besonders G. Wagner*) über die Oxydation der Ketone angestellt hat, scheint die Reaction **nicht so einfach** zu verlaufen, sondern — abgesehen von den Versuchsbedingungen, Temperatur, Art und Concentration des Oxydationsmittels — vor Allem von der Constitution der im Keton enthaltenen Radikale abhängig zu sein.

Dasselbe gilt auch für die gemischten Ketone mit einem aromatischen Kern. Da dieser gegen Oxydationsmittel widerstandsfähiger ist, als etwa vorhandene fette Radikale, so wird sich die Oxyda-

*) Berl. Berichte XVIII, pag. 2266.
Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1884, pag. 649—79, pag. 695—733.

tion vorerst auf **letztere** werfen; sie werden zum Theil abgespalten, und es wird sich andererseits Benzoësäure bilden.

Es war hiernach vorherzusehen, dass das Methyl-p-Xylylketon sich bei der Oxydation unter gewissen Umständen mit Vorliebe in die entsprechende Xylylcarbonsäure, in Wasser und in Kohlensäure spalten würde.

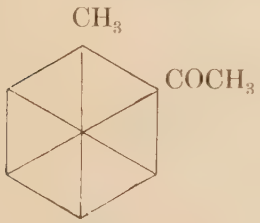
Herr Professor Claus veranlasste mich, die Oxydation des Ketons unter verschiedenen Bedingungen zu studiren, zunächst um zu ermitteln, **wie** die drei Methylgruppen sich bei der Oxydation verhalten, **welche von ihnen zuerst angegriffen wird**: dann aber auch, um zu sehen, ob der Eintritt der zwei Methylgruppen in's Molekül eine Abweichung von der obigen Regelmässigkeit, vielleicht eine grössere Beständigkeit des Ketons gegen eine Spaltung durch Oxydation bewirkt haben möchte.

Diese Ansicht bestätigte sich vollkommen durch das Experiment, denn ich erhielt bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen eine Ketonsäure, die den gleichen Kohlenstoffgehalt besitzt, wie das Keton, und aus diesem durch Oxydation der Acetylmethylgruppe hervorgeht.

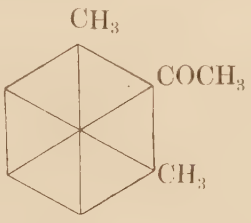
Dass es jedoch **nicht allein** auf die Complication des Moleküls ankommt, sondern dass auch die Stellung der Bestandtheile innerhalb desselben eine wesentliche Bedeutung hat, sieht man daraus, dass von den drei bis jetzt dargestellten Methyl-Xylyl-

ketonen nur das para- und meta-Xylylketon bei der Oxydation eine Ketonsäure liefern.*)

Wenn man die gegenseitige Stellung der Methylgruppen zum Acetylrest in den drei Ketonen betrachtet, so könnte man geneigt sein, die Vermuthung auszusprechen, dass nur diejenigen Verbindungen Ketonsäuren liefern, bei denen das Carbonyl ein Wasserstoff des Xylols vertritt, dem gegenüber sich in der para-Stellung ein Wasserstoffatom befindet, nämlich das Methyl-p-Xylylketon und das Methyl-m-Xylylketon:

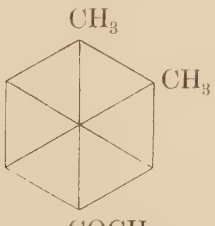


Methyl-p-Xylylketon



Methyl-m-Xylylketon,

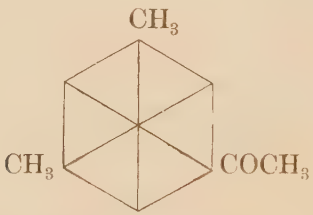
während das Methyl-o-Xylylketon:



*) Nach noch nicht veröffentlichten, im hiesigen Laboratorium von Herrn Gärtner und Herrn Claussen ausgeführten Untersuchungen.

welches dem Acetyl gegenüber in der Para-Stellung eine Methylgruppe enthält, durch Oxydation sofort unter Abspaltung von Kohlensäure in Xylylcarbonsäure übergeführt wird.

Wenn diese Vermuthung sich bewahrheiten soll, müsste das symmetrische Methyl-Xylylketon:



durch Oxydation eine Ketonsäure bilden, was noch durch das Experiment festgestellt werden muss.

Oxydation mit Salpetersäure.

Die Oxydation des Ketons mit Salpetersäure geht in der Wärme glatt vor sich. 10 gr. Keton wurden mit verdünnter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 in einer mit eingeschliffenem Kühler versehenen Kochflasche erhitzt.

Nachdem die Salpetersäure, auf der das Keton schwimmt, ungefähr 4 Stunden im lebhaftesten Sieden erhalten war, zeigte ein heftiges Stossen der Flüssigkeit an, dass die Reaction beendigt ist. Es ist rathsam, das Verhältniss vom Keton zur Salpetersäure so zu nehmen, dass das erstere eine ganz dünne Schicht auf der Säure bildet, da andernfalls durch das heftige Stossen das Gefäss zertrümmert wird. Das Oxydationsprodukt des Ketons, das in der Wärme zähflüssig war, erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen gelben Masse, während ein kleiner Theil des Oxydationsprodukts, der in der Salpetersäure gelöst war, sich in weissen Flocken abscheidet. Während der Reaction sublimirt ein anderer Theil der neugebildeten Säure in langen,

farblosen Spiessen in den Hals des Reactionsgefässes und in das Kühlrohr.

Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Da sich trotz Anwendung einer verdünnten Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 in geringen Mengen stets Nitroverbindungen gebildet haben, wurde das Oxydationsprodukt zur Entfernung derselben längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht.

Darauf wurde der unlöslich gebliebene Theil in Natronlauge gelöst, filtrirt und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Es stellte sich heraus, dass das in weissen Flocken ausgefallene Oxydationsprodukt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von zwei verschiedenen Säuren war, von denen sich die eine in weitaus vorwiegender Menge gebildet hatte.

Als passendstes Trennungsmittel empfahl sich die fractionirte Destillation mit Wasserdampf.

Die dabei mit den Wasserdämpfen abdestillirende Säure ist die von Jacobson*) aus dem Brom-p-Xylol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäure-Aether dargestellte Isoxylylsäure, für die, um ihre Zusammensetzung besser zu charakterisiren, die Bezeichnung

Orthoallometadimethylbenzoësäure

zu empfehlen wäre.

*) Berl. Berichte XIV. 2111.

Die gereinigte Säure bildet, aus Aether umkrystallisirt, oder noch besser sublimirt, lange weisse Krystallnadeln, die bei 130° C. (uncorr.) schmelzen, oberhalb ihres Schmelzpunkts leicht sublimiren, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem dagegen löslich sind. In Alkohol und Aether lösen sie sich in reichlicher Menge.

Eine mit der Säure ausgeführte Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,1615 gr. Substanz gaben 0,4262 gr. CO_2, entsprechend 0,1271 gr. C.

0,1048 gr. H_2O, entsprechend 0,0116 gr. H.

Berechnet für C_8H_9COOH:	Gefunden:
72,0% C.	71,9% C.
6,6% H.	7,2% H.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure bildet ein in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver, das äusserst schwer als krystallinischer Anflug sublimirt, in Aether und Alkohol ziemlich löslich ist und die Eigenschaften einer zweibasischen Säure zeigt.

Beim Erhitzen über 330° C. schmilzt sie noch nicht, sondern sintert bei dieser Temperatur unter Bräunung zusammen.

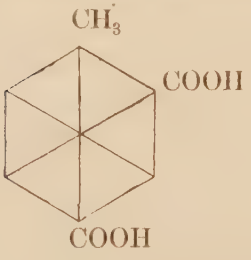
Die Analyse dieser Säure stimmt genau auf die Formel einer methylirten Phtalsäure $C_7H_6(COOH)_2$:

0,1901 gr. Substanz gaben
0,4210 gr. CO_2 entsprechend 0,1148 gr. C
0,0840 gr. H_2O entsprechend 0,00933 gr. H.

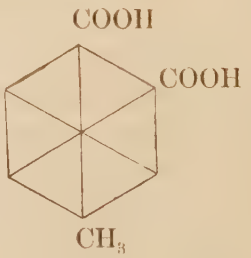
Berechnet:	Gefunden:
60,0% C.	59,87% C.
4,4% H.	4,9 % H.

Nach allen ihren Eigenschaften scheint dieses Phtalsäurederivat mit der von Jacobson aus der Isoxylylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten, von ihm als βXylidinsäure bezeichneten Methylphtalsäure identisch zu sein, trotzdem sich eine Abweichung im Schmelzpunkt herausstellt. Diese schmilzt nämlich schon bei 320 bis 330° C.

Durch Oxydation der Isoxylylsäure sind zwei Isomere jedoch möglich, nämlich eine Methylisophtalsäure und eine Methylorthophtalsäure, die den folgenden Formeln entsprechen:



I.



II.

Jacobson hat für seine βXylidinsäure die Formel I. festgestellt; es wäre also a priori denkbar,

dass der von mir dargestellten Säure die Formel II. zukäme: Dagegen ist jedoch einzuwenden, dass als Orthoverbindung sich ein Anhydrid, das niedriger schmelzen würde, darstellen lassen müsste, was aber nicht der Fall ist. Ferner ist es aber kaum denkbar, dass der Eintritt einer Methylgruppe eine so grosse Schmelzpunktsdifferenz der Orthophtalsäure gegenüber veranlassen könnte.

Um noch einen weiteren Anhalt für die Identität der Säure mit der Jacobson'schen zu haben, stellte ich das Barytsalz dar. Man erhält es durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt als ausserordentlich leicht lösliches Salz, das aus der fast zur Trockene verdampften Lösung sich als ein Gummi abscheidet, der über Schwefelsäure zu einer festen hornartigen Masse eintrocknet.

Die Barytbestimmung lieferte folgende Werthe:

0,1545 gr. getrocknetes Barytsalz lieferten im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht:

0,1140 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,06705 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
43,5% Ba.	43,4% Ba.

Führt man die Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr aus, so verläuft dieselbe in dem nämlichen Sinne, nur dass unter diesen Umständen die Menge der ersten Oxyda-

tionsstufe, der Dimethylbenzoësäure zurücktritt, dagegen die zweite Oxydationsstufe, die Methylphtalsäure, in vorwiegender Menge erhalten wird.

Es wurden zur Ausführung der Oxydation 2 gr. Keton mit etwa dem 20fachen Volumen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. drei Stunden lang erhitzt. Nachdem das Rohr, in dem ein beträchtlicher Druck vorhanden war, geöffnet, wurde der Inhalt, der zum Theil eine syrupöse Consistenz besass, mit Zinn und Salzsäure längere Zeit gekocht. Dabei ging ein grosser Theil in Lösung; es war also eine Nitrirung eingetreten. Für die folgenden Versuche verwandte ich daher eine Säure vom spec. Gewicht 1,12, die nur sehr schwach nitrirend wirkte. Das Reactionsprodukt wurde, wie vorher, der Reduction unterworfen und mit Wasserdampf destillirt.

Die Hauptmenge war nicht mit Wasserdampf flüchtig, die Oxydation war also weiter gegangen, und die ursprünglich gebildete Xylylcarbonsäure war zum grössten Theil in Methylphtalsäure oxydirt.

Für die Einwirkung der Salpetersäure steht also unzweifelhaft fest, dass sich ihre oxydirende Wirkung *zuerst* auf die Ketonbindung wirft und, indem die aus dem Acetylrest herrührende Methylgruppe als Kohlensäure abgespalten wird, den Carbonylrest des Acetyls in die Carboxylgruppe überführt.

In der Absicht, einheitliche Oxydationsprodukte

zu erhalten, wandte ich andere Oxydationsmittel an, deren Mengenverhältnisse genau berechnet werden konnten, und ich hoffte dadurch die Oxydation so zu leiten, dass alle Zwischenstufen für sich erhalten werden konnten.

Von der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung musste jedoch Abstand genommen werden, da das Keton vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wurde.

Ich ging bei Berechnung der Mengenverhältnisse von folgenden Gleichungen aus:

I.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\\CH_3\end{matrix} + 3\,O = C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COCOOH\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

II.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\\CH_3\end{matrix} + 4\,O = C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COOH\\CH_3\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

III.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\\CH_3\end{matrix} + 7\,O = C_6H_3\begin{matrix}COOH\\COOH\\CH_3\end{matrix} + CO_2 + 2\,H_2O$$

IV.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\\CH_3\end{matrix} + 10\,O = C_6H_3\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix} + CO_2 + 3\,H_2O$$

Oxydation mit Chromsäuregemisch.

14,9 gr. Keton wurden mit einem Gemisch von 39,2 Theilen Schwefelsäure, 107,6 Theilen Wasser und 30 Theilen Kalibichromat längere Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Grünfärbung der Lösung das Ende der Reaction angezeigt hatte. Es entsprechen diese Mengen der Formel I. Das feste Oxydationsproduct wurde von der Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und mit Sodalösung gekocht. Hierbei ging die entstandene Säure in Lösung, während sich das Chromoxyd abschied. Von diesem wurde die farblose Lösung abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Das gebildete Säuregemisch, das mit Wasserdampf destillirt wurde, bestand aus Methylphtalsäure und Xylylcarbonsäure.

Ein Theil des Ketons blieb bei dieser Oxydation unangegriffen, während andererseits ein Theil des gebildeten Oxydationsprodukts zu Kohlensäure und Wasser verbrannt war.

Bei Anwendung der Mengenverhältnisse, wie sie die Gleichungen II.—IV. vorschreiben, war das Resultat das nämliche. Die Ausbeute an den Oxydationsprodukten wurde dagegen um so geringer, je mehr Oxydationsgemisch angewendet wurde. Dies liegt daran, dass die ursprünglich entstandenen Säuren der weiteren Oxydation einen geringeren Widerstand entgegensetzen, als das Keton, von dem stets eine beträchtliche Menge sich der Reaction entzieht.

Eine Oxydation des Ketons zu der dreibasischen Trimellithsäure gelingt bei Anwendung von Chromsäuregemisch nicht.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat entstehen, — wenn man nicht unter Einhaltung von besonderen Vorsichtsmassregeln, die unten angeführt werden, und bei Ausschluss einer jeden Erwärmung arbeitet, — wie bei den vorhergehend beschriebenen Oxydationen Dimethylbenzoësäure und Methylphtalsäure.

Die Oxydation geht in alkalischer Lösung schon in der Kälte vor sich, doch wird fast immer ein grosser Theil des entstandenen Oxydationsprodukts verbrannt.

Von besonderem Interesse aber dürfte es sein, dass es gelingt, unter Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte die Oxydation so zu mässigen, dass ohne Abspaltung der an die Ketongruppe gebundene Methylrest zu Carboxyl oxydirt wird, und eine α Ketonsäure gebildet wird, die noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des Ketons unverändert enthält.

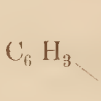
Man erhält diese Säure am besten auf folgende Weise:

15 gr. Keton werden mit verdünnter Natronlauge am besten in eine geräumige Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und diesem Gemisch eine Lösung von 31,6 gr. Kaliumpermanganat in 3 — 4 Liter Wasser allmählich hinzugefügt. Das Gemisch repräsentirt ein Mengenverhältniss, welches 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Keton liefert. Man bringt die Permanganatlösung in kleinen Mengen zum Keton und schüttelt so lange, bis die zuerst rothe, dann grüne Lösung farblos geworden ist. Während im Anfang die Einwirkung fast momentan vor sich geht, muss man gegen Schluss der Reaction nach Zusatz der ganzen Oxydationsmenge noch etwa $^1/_2$ Stunde schütteln, bis die völlige Entfärbung der Lösung eingetreten ist.

Die Ausbeute hängt im Wesentlichen davon ab, dass man eine Erwärmung, die leicht durch zu schnellen Zusatz des Oxydationsmittels eintreten kann, vermeidet; ausserdem aber muss das Keton in der Flüssigkeit durch fortwährendes Schütteln möglichst fein vertheilt werden, da es sonst zum Theil unzersetzt bleibt, während die in Lösung befindliche leicht zersetzliche Ketonsäure schon in der Kälte in Xylylsäure oxydirt wird. Bei genauer Einhaltung obiger Vorschriften erhält man fast das gleiche Gewicht des angewandten Ketons an der neuen Säure.

Nachdem die Lösung farblos geworden ist, filtrirt man vom Braunstein ab, wäscht ihn mehr-

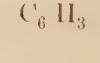
mals mit Wasser und versetzt die stark alkalische Lösung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Es tritt eine Trübung ein und nach einiger Zeit scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbliches Oel ab. Dieses entzieht man der Flüssigkeit durch mehrmalige Extraction mit Aether. Die ätherische Lösung wird filtrirt und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers die neu gebildete Säure als gelbliches Oel, dem folgende Formel zukommt:



Das Extrahiren einer so grossen Flüssigkeitsmenge mit Aether hat viele Nachtheile, doch ist es nicht rathsam, die alkalische Lösung des Natronsalzes der Ketonsäure auf dem Wasserbade einzuengen. Es tritt dabei eine Zersetzung ein, die an dem Geruch nach Bittermandelöl zu erkennen ist. Die Ketonsäure zerfällt dabei hauptsächlich in Xylylcarbonsäure, daneben in geringem Maasse in den Aldehyd derselben.

Die

p-Xylylglyoxylsäure:



wird aus ihren Salzen durch Säuren als ein dick-

flüssiges, gelblich gefärbtes Oel abgeschieden, das beim längeren Stehen zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt.

Die krystallisirte zwischen Fliesspapier abgepresste Säure schmilzt bei ca. 70° C. (uncorr.) Sie ist nur sehr wenig löslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Sie ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur etwa über 200° C. entweder in Kohlensäure und den Aldehyd der Dimethylbenzoësäure, oder in die Säure. Der Aldehyd ist an dem charakteristischen Geruch nach Bittermandelöl zu erkennen, der auch beim Zersetzen ganz geringer Mengen unverkennbar auftritt. Die Gleichungen, nach denen diese Zersetzungen erfolgen, sind folgende:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\CO\,COOH\\CH_3\end{matrix} + O = C_8H_9\,COOH + CO_2,$$

$$C_8H_9\,CO\,COOH = C_8H_9\,COH + CO_2.$$

Mit salzsaurem Phenylhydrazin setzt sich die Ketonsäure zu einem dunkelgelben öligen Körper um, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Mit Phenol und Schwefelsäure gibt die neue Säure einen schönen zinnoberrothen, in Wasser unlöslichen Farbstoff, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löst und aus diesen Lösungen

durch Säuren in rothen Nädelchen ausgefällt wird. Salpetersäure oxydirt die Säure glatt in Dimethylbenzoësäure.

Da die Säure nicht wohl im krystallisirten Zustand zur Analyse zu bringen war, habe ich das Silbersalz derselben analysirt:

0,2025 gr. Silbersalz gaben bei der Verbrennung:
0,3125 gr. CO_2, entsprechend 0,0852 gr. C. und
0,0609 gr. H_2O, entsprechend 0,00675 gr. H.

Berechnet für $C_8H_9COCOOAg$:	Gefunden:
3,1 % H.	3,34 % H.
42,1 % C.	42,08 % C.

Salze der Xylylglyoxylsäure.

Das Natron- und Kali-Salz der Xylylglyoxylsäure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Bei ihrer Darstellung muss jeder Ueberschuss an Alkali vermieden werden, und endlich muss die wässerige Lösung der neutralen Salze von einer bestimmten Concentration an mit Vorsicht, am besten im Exsiccator über Schwefelsäure, zur Trockene gebracht werden, da sonst die Zersetzung eintritt, die an dem Auftreten des Aldehydgeruchs deutlich wahrzunehmen ist.

Das Natron- und Kalisalz wurden erhalten durch vorsichtige Neutralisation der Xylylglyoxylsäure mit

kohlensaurem Natron und Kali. Man erhält sie beim vorsichtigen Eindunsten ihrer Lösungen in undeutlich krystallinischen Krusten.

Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit verwendete ich statt ihrer zur Darstellung der in Wasser schwer löslichen Salze das Kalksalz der Säure.

Xylylglyoxylsaurer Kalk:

$$(C_8H_9\ CO\,COO)_2\ Ca + 3H_2O,$$

krystallisirt nach vorsichtigem Einengen der neutralen Lösung beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Krystallaggregaten, die aus kurzen derben Krystallen bestehen. Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welches es bei 100° C. verliert. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen und lieferte folgende Resultate:

Kalkbestimmung:

0,2344 gr. gaben 0,0804 gr. $CaSO_4$,
entsprechend 0,0236 gr. Ca = 10,16 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
10,07 % Ca.	10,16 % Ca.

Krystallwasserbestimmung:

0,1595 gr. verloren bei 120° C. 0,0203 gr. Wasser,
entsprechend 12,1 % Wasser.
3 Molekülen Wasser entsprechen 12,0 %.

Xylylglyoxylsaurer Baryt:

$(C_8H_9\,C\dot{O}COO)_2\,Ba + 6\,H_2O.$

krystallisirt aus der concentrirten Lösung in feinen Nadeln, die sich zu einem dichten Filz zusammenlagern. Dieses Salz ist in Wasser weniger löslich, als das Kalksalz, und enthält 6 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° C. verliert.

Krystallwasserbestimmung:

0,3162 gr. Substanz verloren bei 120° C.
0,0562 gr. Wasser, entsprechend 17,8 %.
Berechnet für 6 Moleküle 18,0 % Wasser.

Barytbestimmung:

0,2305 gr. entwässertes Salz gaben 0,1095 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0691 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
27,90 % Ba.	27,9 % Ba.

Xylylglyoxylsaures Silber:

$C_8H_9\,CO\,COO\,Ag,$

fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von xylylglyoxylsaurem Kalk als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht leicht zersetzt.

Die Silberbestimmung durch Glühen des Salzes in einem Porzellantiegel ergab folgende Resultate:

0,0845 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0322 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
38,6 %	38,1 %

Mit den meisten Schwermetallen bildet die Xylylglyoxylsäure mehr oder weniger schwer lösliche Salze.

Xylylglyoxylsaure Aethyläther:

$C_8H_9CO\,COO\,C_2H_5$,

bildet eine in Wasser unlösliche, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. Er wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure. Nach Zusatz von Wasser schied sich der in Alkohol gelöste Aether als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit aus.

Perkin'sche Reaction.

Da die Xylylglyoxylsäure ihrer Zusammensetzung nach eine α Ketonsäure darstellt, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sie, wie die meisten dieser Säuren, nach der Perkin'schen Reaction ein Derivat der Zimmtsäure liefern würde. Es musste sich in diesem Fall eine Dimethylzimmtsäure bilden und zwar nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_8H_9CO \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} + H_2CHCOOH = C_8H_9CHCHCOOH + CO_2 + H_2O$$

Ich befolgte bei Darstellung derselben genau die Vorschriften, die Homolka*) bei der Darstellung von Zimmtsäure aus Phenylglyoxylsäure angibt.

2 Theile Xylylglyoxylsäure wurden mit 5 Theilen Essigsäure-Anhydrid und 5 Theilen wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Während bei der Phenylglyoxylsäure die Reaction schon in der Kälte unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung beginnt.

*) Berl. Berichte XVIII. 987.

findet bei der Xylylglyoxylsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Ich erhitzte daher das Gemisch auf freiem Feuer, wobei eine schwache Gasentwicklung wahrzunehmen war. Nachdem etwa 10 Minuten lang das Gemisch im Sieden erhalten war, wurde es nach dem Abkühlen mehrmals mit Petroleumäther extrahirt. Es zeigte sich jedoch, dass ausser Essigsäure-Anhydrid keine feste Substanz darin gelöst war, während im Reactionsgemisch die unveränderte Xylylglyoxylsäure nachgewiesen werden konnte. Ich setzte daher das Erhitzen von neuen Mengen bis zu 2 Stunden über freiem Feuer fort. Die Masse schwärzte sich dabei und wurde nach dem Erkalten zähflüssig. Nach Zersetzung des Anhydrids mit Wasser wurde dem Gemisch bis zur stark alkalischen Reaction Natronlauge hinzugefügt, um die Säuren zu neutralisiren, und von den in Natronlauge unlöslichen humusartigen Produkten, die sich bei der Reaction gebildet hatten, abfiltrirt. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fiel ein öliges Produkt aus, das in der Kälte geringe Mengen einer ihm anhaftenden krystallinischen Substanz erkennen liess, die in geringen Mengen in Wasser löslich war. Diese wurde von der öligen Flüssigkeit, die unzersetzte Ketonsäure war, durch Absaugen auf porösen Thonplatten getrennt und mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Die in weissen Nadeln krystallisirende Sub-

stanz zeigt in gereinigtem Zustand den Schmelzpunkt 132° C., sublimirt oberhalb des Schmelzpunkts leicht in feinen Nadeln und ist in Petroleumäther ziemlich schwer löslich, wenig löslich in heissem Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen mit denen der Ortho-Allometadimethylbenzoësäure überein, dass ich sie für diese und nicht für eine Zimmtsäure halte. Leider ist die Ausbeute so gering (aus 15 gr. 0,12 gr.), dass ich von einer Analyse Abstand nehmen musste.

Die Bildung der Xylylcarbonsäure lässt sich sehr wohl erklären aus dem Verhalten der Xylylglyoxylsäure. Letztere zersetzt sich schon bei 200° C. in die Dimethylbenzoësäure und Kohlensäure, und es ist damit auch die in geringen Mengen auftretende Gasentwicklung beim Erwärmen des Gemisches in Einklang zu bringen.

Xylyloxyessigsäure:

$C_8 H_9 CH(OH) COOH.$

Durch Reduction der Xylylglyoxylsäure erhält man die Xylyloxyessigsäure, und zwar gelingt das am besten auf folgende Weise:

10 gr. Xylylglyoxylsäure werden in etwa 200 gr. verdünntem Alkohol gelöst und nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam hinzugefügt. Nachdem die Reduction beendigt, wird vom Quecksilber abfiltrirt und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die entstandene Oxysäure bleibt in Lösung, und man ist genöthigt, die Flüssigkeit bis zu ein Viertel ihres Volumens einzudampfen, ehe die Xylylglycolsäure sich in weissen kleinen Nadeln ausscheidet. Diese sind mit dem zu gleicher Zeit ausgefallenen Kochsalz verunreinigt und werden zur Entfernung des letzteren aus einem Gemisch von Ligroïn und Chloroform umkrystallisirt.

Die reine Xylyloxyessigsäure bildet feine weisse Krystallnadeln, die bei 114° C. (uncorr.) schmelzen, sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer lösen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,2684 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,6510 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,1775 gr. C.

0,1602 gr. Wasser, entsprechend 0,0178 gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
66,66 % C.	66,18 % C.
6,66 % H.	6,63 % H.

Die **Salze** der Xylyloxyessigsäure zeichnen sich fast alle durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus. Selbst unter den Salzen der Schwermetalle sind nur wenige durch doppelte Zersetzung darstellbar.

Das neutrale Natronsalz gibt keine Fällung mit $ZnSO_4$, $SnCl_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $FeSO_4$, dagegen fällt das Eisenoxydsalz als gelber Niederschlag, das Bleisalz als weisser flockiger Niederschlag aus, wenn die Natronsalzlösung mit Eisenchlorid resp. essigsaurem Blei zusammengebracht wird.

Das Xylyloxyessigsaure **Natron** krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in feinen verfilzten Nadeln aus.

Xylyloxyessigsaurer Baryt,

$(C_8H_9 . CHOH . COO)_2 Ba + 10 H_2O$,

erhält man durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Es ist ausserordentlich löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in undeutlichen krystallinischen Aggregaten aus, die bei 120° C. 10 Moleküle Krystallwasser verlieren.

Krystallwasserbestimmung.

0,1622 gr. Substanz verloren bei 120° C.
0,0604 gr. H_2O = 27,1 % H_2O.

Berechnet für 10 Moleküle:	Gefunden:
26,6 % H_2O.	27,1 % H_2O.

Barytbestimmung.

0,2280 gr. bei 120° C. getrocknetes Salz gaben:
0,1090 gr. $BaSO_4$ = 0,06409 gr. Ba = 28,1 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
27,6 % Ba.	28,1 % Ba.

Xylyloxyessigsaurer Kalk:

$(C_8H_9 . CHOH . COO)_2 Ca + 5 H_2O$,

wird aus der Xylyloxyessigsäure durch Kochen mit kohlensaurem Kalk erhalten. Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln mit 5 Molekülen Krystallwasser, die es bei 120° C. verliert. In Wasser ist es leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,1657 gr. Substanz verloren bei 120° C.:
0,0306 gr. H_2O = 18,4 % H_2O.

Berechnet für 10 H_2O:	Gefunden:
18,4 % H_2O.	18,4 % H_2O.

Kalkbestimmung.

0,1442 gr. Substanz gaben:
0,0470 gr. $CaSO_4$ = 0,01382 gr. Ca = 9,58 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
10,05 %.	9,58 %.

Condensationsversuche.

Seit der für die Erkenntniss der chemischen Verbindungen so wichtigen Condensation des Acetons unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zu Mesitylen haben Chemiker verschiedentlich versucht, gemischte Ketone der fetten, wie auch der aromatischen Reihe der Condensation zu unterwerfen.

Von besonderem Interesse für uns war die von Engler und Heyne*) beobachtete Condensation des Acetophenons zu Triphenylbenzol beim längeren Stehenlassen von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Acetophenon. Ebenso bildet sich, wenn auch in viel geringeren Mengen, derselbe Körper beim Behandeln des Ketons mit Phosphorsäureanhydrid.

Das oben beschriebene Verfahren ist später von Siats**) verbessert worden und diese Siats'sche

*) Berl. Ber. 1873, 1638.

**) Freiburg. Dissert. 1878.

Methode hat zu guten Resultaten geführt, ist aber äusserst langwierig. Er leitete nämlich während 4 Wochen alle 2 bis 3 Tage 3 Stunden lang gut getrocknetes Salzsäuregas in das Keton. Schliesslich war das ursprünglich flüssige Keton in eine feste Masse verwandelt und das so erhaltene Produkt bildete, aus Aether umkrystallisirt, grosse farblose Krystalle, die für Triphenylbenzol charakteristisch sind.

Die guten Resultate, die bei diesem Verfahren erhalten worden waren, veranlassten mich, dasselbe auch bei meinem Keton in Anwendung zu bringen.

Ich brachte 10 gr. des Methyl-p-Xylylketons in ein möglichst enges Röhrchen, damit das Salzsäuregas einen recht langen Weg durch dasselbe zurücklegen musste, und leitete ungefähr 5 Wochen lang fast täglich gut getrocknetes Salzsäuregas hindurch. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelgrün, doch schied sich nach der angegebenen Zeit keine Spur eines krystallinischen Körpers aus. Um das bei der Reaction entstehende Wasser zu entfernen, hatte ich dem Keton Chlorcalcium beigegeben. Das Resultat der fünfwöchentlichen Einwirkung der Salzsäure war nur die Bildung von etwas verharzten Produkten: Die Hauptmenge des Ketons war unverändert geblieben.

Es hatte demnach keine Condensation stattgefunden.

Folgende Abänderungen des beschriebenen

Verfahrens waren ebenso wenig von Erfolg gekrönt.

Das mit Salzsäure behandelte Keton wurde in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich nicht verändert. Die Reaction trat auch nicht ein, als ich dem mit Salzsäure gesättigten Keton rauchende Salzsäure zusetzte und es im Rohr einer Temperatur von 180° C. aussetzte.

Ich versuchte hierauf die Condensation mit Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Das Keton wurde zu diesem Zwecke in concentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Wochen in einem gut verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen. Die Schwefelsäure war ohne Einwirkung geblieben, denn als man die Lösung in Wasser goss, schied sich das Keton wieder unverändert ab.

Hierauf wurde die Lösung des Ketons in Schwefelsäure der Destillation unterworfen.

Als die Flüssigkeit den Siedepunkt der Schwefelsäure erreicht hatte, trat eine momentane Verkohlung ein und ausser Schwefelsäure destillirte kein organisches Produkt über. Spuren von Xylyl waren neben der schwefligen Säure durch den Geruch erkennbar.

Von weiteren Condensationsversuchen habe ich Abstand genommen. Möglicherweise sind wir hier an die Complication des Moleküls gelangt, bei der eine weitere Condensation zu einem kohlenstoff-

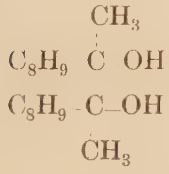
reicheren Atomcomplex nicht mehr möglich: Wahrscheinlicher aber ist es die Stellung der Methylgruppen untereinander und zu der Ketonbindung, welche einer Condensation hinderlich ist.

Dann wird es vielleicht gelingen, aus den Isomeren des Methyl-p-Xylylketons ein Trixylylbenzol darzustellen.

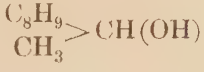
Pinakon und Alkohol.

Dem Methyl-p-Xylylketon entsprechen der Theorie nach ein Pinakon und ein secundärer Alkohol, die aus demselben durch passende Reductionsmittel dargestellt werden können.

Ihre Zusammensetzungen finden in den folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Pinakon.



secund. Alkohol.

Zur Darstellung des Pinakons bediente ich mich des von Klippel*) für die Gewinnung des Acetophenon-Pinakon's angegebenen Verfahrens.

12,5 gr. Keton wurden in dem zehnfachen Volumen 70%igen Alkohols gelöst und 80 gr. 5% Natriumamalgam in kleinen Portionen allmäh-

*) Freiburg. Dissert. 1881.

lich hinzugefügt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nach einigen Tagen aufgehört hatte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die schwach saure weingeistige Lösung wurde hierauf von dem Niederschlag des ausgeschiedenen Natronsalzes abfiltrirt und mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein schwach gelbliches Oel ab, das zu Boden sinkt und der Flüssigkeit durch mehrmaliges Schütteln mit Aether entzogen wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein dickes Oel übrig, das in Alkohol-Aether gelöst wurde. Hatte sich ein Pinakon gebildet, so musste es aus diesen Lösungsmitteln zur Krystallisation gebracht werden. Statt dessen schied sich immer wieder ein öliger Körper aus, der über 300° C. siedete und der secundäre Alkohol des Methyl-p-Xylylketons sein musste. Die Reduction war also zu weit gegangen und es hatten sich statt zwei vier Atome Wasserstoff addirt.

Dasselbe Oel wurde, wenn auch in geringen Mengen, bei der Reduction des Ketons mittelst Zinkstaub und Kalilauge erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 15 gr. Keton im zehnfachen Volumen verdünnten Alkohol gelöst, dem ganz concentrirte Kalilauge und Zinkstaub zugesetzt war, und dieses Gemisch längere Zeit an einem warmen Ort sich selbst überlassen.

Eine schwache Wasserstoffentwicklung deutete auf das Vorhandensein einer Einwirkung.

Nach etwa 14 Tagen wurde das Reactionsgemisch verarbeitet. Es wurde die Lösung mit absolutem Alkohol und Aether versetzt, wodurch alle anorganischen Salze, die in Lösung waren, ausgefällt wurden; der Niederschlag wurde mehrmals mit Aether gewaschen und das Filtrat der ursprünglichen Lösung hinzugefügt. Nachdem der Alkohol und Aether auf dem Wasserbade verjagt waren, hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die aus unzersetztem Keton und dem entstandenen Alkohol bestand, und die der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Es ergab sich hierbei, dass nur ein geringer Theil des Ketons reducirt war, da fast drei Viertel der Flüssigkeit zwischen 220 bis 230° C., also dem Siedepunkt des Ketons, überdestillirte, und nur geringe Mengen eines dicken Oels über 300° C. siedeten.

Der Alkohol ist demnach ein dickes, in reinem Zustand fast farbloses Oel, das sich an der Luft braun färbt. Es besitzt einen angenehmen schwach aromatischen Geruch, der sich von dem des Ketons scharf unterscheidet. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Da die Reductionsprodukte für mich von untergeordnetem Interesse waren, habe ich mich auf die vorliegenden Versuche beschränkt und weitere Darstellungsversuche des Pinakons unterlassen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Das Keton lässt sich sowohl mit Chromsäuregemisch, als auch mit Kaliumpermanganat und drittens mit Salpetersäure leicht oxydiren. Es entstehen bei allen drei Oxydationsmitteln dieselben Oxydationsproducte, nämlich eine Dimethylbenzoësäure und eine Methylphtalsäure.

Mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man bei Einhaltung genauer Vorschriften eine Ketonsäure.

Eine Tricarbonsäure wird durch Oxydation des Ketons nicht erhalten.

Durch Reduction des Ketons mittelst Zinkstaub in alkoholischer Natronlauge erhält man den secundären Alkohol.

Mit Natriumamalgam bildet sich nicht das Pinakon, sondern der Alkohol.

Das Methyl-p-Xylylketon lässt sich nicht durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. zu Trixylylbenzol condensiren.

Aus der Ketonsäure entsteht durch Reduction mittelst Natriumamalgam eine Oxysäure, die Homologe der Mandelsäure.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, welche derselbe mir während meiner Studienzeit an der Freiburger Universität stets in reichem Masse erwiesen hat.

Freiburg, im November 1885.

Robert Wollner.